

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
10 avril 2003 (10.04.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/029350 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :
C08L 71/02, 77/00, B05D 1/14, D01F 6/90,
C08G 81/00, 69/40, D01F 6/60, 6/82

(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC,
VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(21) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR02/03326

(22) Date de dépôt international :
30 septembre 2002 (30.09.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
01/12617 1 octobre 2001 (01.10.2001) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
RHODIA INDUSTRIAL YARNS AG [CH/CH];
Gerliswilstrasse 17, CH-6021 Emmerbrucke (CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MYARD,
Philippe [FR/FR]; 19, rue de la Pelonnière, F-69660
Collonge Au Mont D'Or (FR). PHILIPPON, Frédéric
[CH/CH]; Benziwil 19/129, CH-6020 Emmenbrucke
(CH).

(74) Mandataire : CHATELAN, Florence; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon BP62, F-Saint Fons Cedex 69192 (FR).

(84) États désignés (regional) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

- avec rapport de recherche internationale
- avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITE MATERIALS COMPRISING A REINFORCING MATERIAL AND A STAR POLYAMIDE AS A THERMOPLASTIC MATRIX, THE PRECURSOR COMPOUND ARTICLE OF SAID MATERIALS AND THE PRODUCTS OBTAINED USING SAME

(54) Titre : MATERIAUX COMPOSITES COMPRENANT UN MATERIAU DE RENFORT ET COMME MATRICE THERMOPLASTIQUE UN POLYAMIDE ETOILE, ARTICLE COMPOSE PRECURSEUR DE CES MATERIAUX ET PRODUITS OBTenus A PARTIR DE CES MATERIAUX

(57) Abstract: The invention relates to a precursor article of a composite material comprising a polymer matrix and at least one reinforcing wire and/or fibres, said article comprising at least one reinforcing wire and/or fibres and at least one polymer matrix wire and/or fibres. The invention is characterised in that: said reinforcing wire and/or fibres are made from a reinforcing material and may comprise a thermoplastic polyamide part; said polymer matrix wire and/or fibres are made from thermoplastic polyamide; and the thermoplastic polyamide of said reinforcing wire and/or fibres and/or said polymer matrix wire and/or fibres comprise at least one polyamide with a star structure which contains: star macromolecular chains comprising one or more cores and at least three branches or three polyamide segments which are linked to the core; if necessary, linear polyamide macromolecular chains.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un article précurseur d'un matériau composite comprenant une matrice polymérique et au moins un fil et/ou fibres de renfort, ledit article comprenant au moins un fil et/ou des fibres de renfort et au moins un fil et/ou des fibres de matrice polymérique caractérisé en ce que: ledit fil et/ou lesdites fibres de renfort sont en matériau de renfort et comprennent éventuellement une partie en polyamide thermoplastique, ledit fil et/ou lesdites fibres de matrice polymérique sont en polyamide thermoplastique, et en ce que, ledit polyamide thermoplastique dudit fil et/ou desdites fibres de renfort et/ou dudit fil et/ou desdites fibres de matrice polymérique comprend au moins un polyamide à structure étoile comportant: des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs coeurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un coeur, le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires.

WO 03/029350 A1

**MATÉRIAUX COMPOSITES COMPRENANT UN MATÉRIAU DE RENFORT ET
COMME MATRICE THERMOPLASTIQUE UN POLYAMIDE ÉTOILE, ARTICLE
COMPOSÉ PRECURSEUR DE CES MATÉRIAUX ET PRODUITS OBTENUS A
PARTIR DE CES MATÉRIAUX**

5

Le domaine de l'invention est celui des matériaux composites et de leurs procédés de fabrication.

De façon plus précise, l'invention se rapporte à l'utilisation de polyamide à structure étoile servant à l'imprégnation de matériaux de renfort, 10 notamment sous la forme de fils et/ou de fibres, destinés à jouer le rôle de matrice thermoplastique, dans des matériaux composites.

Par fil, on entend un monofilament, un fil multifilamentaire continu, un filé de fibres, obtenu à partir d'un unique type de fibres ou de plusieurs types de fibres en mélange intime. Le fil continu peut être également obtenu par 15 assemblage de plusieurs fils multifilamentaires.

Par fibre, on entend un filament ou un ensemble de filaments coupés, craqués ou convertis.

Dans le domaine des matériaux haute-performances, les composites ont pris une place prépondérante, de par leurs performances et les gains de poids 20 qu'ils autorisent. Les composites hautes performances les plus connus à ce jour, sont obtenus à partir de résines thermodurcissables, dont l'utilisation est limitée aux applications de faibles séries, principalement dans l'aéronautique, le sport automobile, et dans les meilleurs cas, présentant des temps de fabrication voisins d'une quinzaine de minutes, comme par exemple, lors de la fabrication de skis. Le 25 coût de ces matériaux, et/ou les temps de fabrication, les rendent incompatibles avec un usage en grande série.

Une réponse, en regard des temps de fabrication, est donnée par les composites à matrice thermoplastique. Les résines thermoplastiques sont en 30 général connues pour leur viscosité élevée, ce qui constitue un frein en ce qui concerne l'imprégnation des matériaux de renfort, composés en général de faisceaux multifilamentaires très denses. Il résulte de l'emploi des matrices thermoplastiques disponibles sur le marché, notamment des matrices polyamide, une difficulté d'imprégnation nécessitant soit des temps d'imprégnation prolongés, 35 soit des pressions de mise en oeuvre importantes. Dans la majeure partie des cas, les matériaux composites obtenus à partir de ces matrices peuvent présenter des microvides et des zones non imprégnées. Ces microvides causent des chutes

de propriétés mécaniques, un vieillissement prématué du matériau ainsi que des problèmes de délamination lorsque le matériau se compose de plusieurs couches de renforts.

5 Pour améliorer l'imprégnation des fils de renfort par la matrice et l'adhésion entre les fils de renfort et la matrice, plusieurs voies ont été explorées.

La première de ces voies a consisté à utiliser des polyamides linéaires à poids moléculaire abaissé, comme matrice.

10 Ainsi, le document FR-2 158 422 décrit une feuille composite constituée d'une matrice polyamide et de fibres renfort de type fibres de verre. Le polyamide est obtenu par polycondensation d' ϵ -caprolactame, dont le poids moléculaire est compris entre 3000 et 25000, ayant la capacité, grâce à sa faible viscosité et donc sa faible tension superficielle, d'imprégnier convenablement les fibres de renfort et ainsi de limiter l'apparition de microvides, dans le produit fini. Ce document décrit également un procédé de formage de cette feuille composite.

15 De façon générale, l'utilisation de polyamides de poids moléculaires faibles dans la matrice présente comme inconvénient majeur d'altérer les propriétés mécaniques du composite, notamment en ce qui concerne la résistance à la rupture, la résistance à l'allongement et le comportement en fatigue. En effet, lors de la mise en œuvre de composites hautes performances, 20 renforcés de fibres longues, les propriétés mécaniques de ces composites sont fonction de la plasticité de la matrice, qui transmet les contraintes au niveau du renfort, et des propriétés mécaniques de celle-ci.

25 Une autre voie permettant d'améliorer l'imprégnation des fibres de renforts par la matrice, consiste à employer une matrice se présentant sous la forme d'un oligomère ou d'un prépolymère de bas poids moléculaire, polymérisable par polycondensation, *in situ*.

30 Ainsi, le document FR-A-2 603 891 concerne un procédé de fabrication d'un matériau composite, constitué d'une matrice en polyamide renforcée par des fibres de renfort longues. Ces fibres sont imprégnées d'un prépolymère ou d'un oligomère de polyamide qui comporte à chaque extrémité de la chaîne moléculaire une fonction réactive susceptible de réagir avec une autre molécule d'oligomère ou de prépolymère sous l'effet d'un chauffage, entraînant l'allongement de la chaîne polymérique, pour obtenir un polyamide de poids moléculaire élevé. L'oligomère ou le prépolymère, de faible masse moléculaire, a comme caractéristique d'être fluide à l'état fondu. Les polyamides utilisés sont préférentiellement des polyamides 6, 6.6, 6.10, 6.12, 11 et 12. Les fibres

imprégnées sont ensuite pultrudées à travers une filière conformatrice, à température élevée, afin de former des profilés.

5 Ce procédé reste voisin des procédés classiques de polymérisation, donc présente des temps de cycles incompatibles avec une cadence de production rapide. Si l'on adapte les temps de cycles de façon à les rendre compatibles avec la grande série, le poids moléculaire du polyamide obtenu et constituant la matrice est trop faible pour conférer à cette dernière un bon niveau de propriétés mécaniques.

10 Le document EP-B-0 133 825 décrit un matériau composite souple principalement constitué d'un matériau de renfort sous forme d'une mèche de fibres continues parallèles, imprégnées de poudre thermoplastique, préférentiellement de la poudre de polyamide, et d'une matrice thermoplastique sous forme de gaine autour de la mèche de fibres continues, cette gaine pouvant 15 être également en polyamide. Ce matériau se caractérise par le fait que le polymère constituant la matrice thermoplastique possède un point de fusion inférieur ou égal à celui du polymère constituant la poudre thermoplastique, de telle sorte que le gainage des fibres recouvertes de poudre est réalisé par fusion de la matrice thermoplastique, mais sans fusion de la poudre, de telle sorte que 20 cette dernière isole les fibres de la gaine.

Un inconvénient de l'utilisation d'un polymère thermoplastique sous forme de poudre est la nécessité d'utiliser un appareillage complexe qui limite la quantité de composite obtenue. Il apparaît donc clairement que ce procédé est peu compatible avec une production de grande série.

25 Le document US-B-5 464 684 décrit un fil hybride comprenant un cœur de mélange intime de filaments de renfort et de filaments de polyamides de basse viscosité, formant la matrice. Ce noyau est recouvert par un fil continu de polyamide, préférentiellement du même type que celui utilisé pour le noyau. Le 30 polyamide utilisé est du type nylon 6 ou nylon 6.6, mais peut également être constitué par le nylon 6.6 T, le nylon 6.10, le nylon 10 ou un polyamide d'acide adipique et de 1,3-xylylènediamine. Les fibres de renfort sont des fibres de carbone ou des fibres de verre.

La technique utilisée pour fabriquer un tel fil hybride est certes adaptée 35 à des applications de petites séries, telles que la fabrication de raquettes de tennis. Toutefois, il est difficile de concevoir l'utilisation d'une telle méthode à plus grande échelle.

L'analyse de l'état de la technique montre que l'amélioration des performances de matériaux composites, centrée sur l'amélioration de l'imprégnation de la matrice dans le matériau de renfort, ne répond pas aux exigences soit de propriétés mécaniques, soit de temps de mise en oeuvre des 5 applications de grandes séries visées par les matériaux composites thermoplastiques.

L'objectif de la présente invention est donc de remédier à ces inconvénients en proposant un article précurseur d'un matériau composite, 10 comprenant des types différents de fils et/ou de fibres, et notamment au moins un fil et/ou des fibres de renfort, et au moins un fil et/ou des fibres générateur d'une matrice thermoplastique présentant une haute fluidité à l'état fondu, permettant une très bonne imprégnation du fils et/ou des fibres de renfort, lors de la formation du matériau composite. Un tel article permet d'obtenir un matériau composite par 15 une technique simple et rapide de thermoformage.

Un autre objectif de l'invention est de proposer un matériau composite, obtenu à partir de cet article et présentant de bonnes propriétés mécaniques.

Enfin, un dernier objectif de l'invention est de fournir un matériau composite présentant un avantage de réduction de coûts de fabrication, par 20 l'emploi d'un outillage mettant en oeuvre des basses pressions et des temps de cycles raccourcis.

A cette fin, l'invention concerne un article précurseur d'un matériau composite comprenant une matrice polymérique et au moins un fil et/ou fibres de renfort, ledit article comprenant au moins un fil et/ou des fibres de renfort et au moins un fil et/ou des fibres de matrice polymérique caractérisé en ce que : 25

- ledit fil et/ou lesdites fibres de renfort sont en matériau de renfort et comprennent éventuellement une partie en polyamide thermoplastique,
- ledit fil et/ou lesdites fibres de matrice polymérique sont en polyamide thermoplastique, et en ce que,
- ledit polyamide thermoplastique dudit fil et/ou desdites fibres de renfort et/ou dudit fil et/ou desdites fibres de matrice polymérique comprend au moins un polyamide à structure étoile comportant :
 - ◆ des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs cœurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur,

- ◆ le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires,

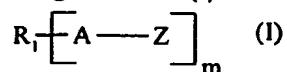
Le polymère à structure étoile est un polymère comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles, et le cas échéant des chaînes macromoléculaires linéaires. Les polymères comprenant de telles chaînes macromoléculaires étoiles sont par exemple décrits dans les documents 5 FR 2 743 077, FR 2 779 730, EP 0 682 057 et EP 0 832 149. Ces composés sont connus pour présenter une fluidité améliorée par rapport à des polyamides linéaires.

10 Les chaînes macromoléculaires étoiles comportent un cœur et au moins trois branches de polyamide. Les branches sont liées au cœur par une liaison covalente, par l'intermédiaire d'un groupement amide ou d'un groupement d'une autre nature. Le cœur est un composé chimique organique ou organométallique, de préférence un composé hydrocarboné comportant 15 éventuellement des hétéroatomes et auquel sont reliées les branches. Les branches sont des chaînes polyamides. Les chaînes polyamides constituant les branches sont de préférence du type de celles obtenues par polymérisation des lactames ou aminoacides, par exemple de type polyamide 6.

Le polyamide à structure étoile selon l'invention comprend 20 éventuellement, outre les chaînes étoiles, des chaînes polyamide linéaires. Dans ce cas, le rapport en poids entre la quantité de chaînes étoiles et la somme des quantités de chaînes étoiles et de chaînes linéaires est compris entre 0,1 et 1 bornes incluses. Il est de préférence compris entre 0,5 et 1.

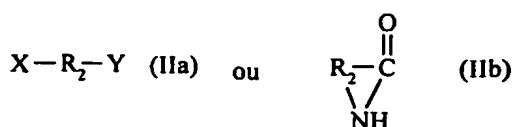
25 Selon un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le polyamide à structure étoile, c'est-à-dire comprenant des chaînes macromoléculaires étoiles, est obtenu par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

a) des monomères de formule générale (I) suivante :



30

b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :



c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :

Z-R₃-Z (III)

5 dans lesquelles :

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 10 atomes de carbone,
- Z représente une fonction amine primaire ou une fonction acide carboxylique,
- Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique

15 ou

- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,
- R₂, R₃ identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques 20 substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- m représente un nombre entier compris entre 3 et 8.

Par acide carboxylique, on entend les acides carboxyliques et leurs dérivés, tels que les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide, les esters, etc.

25 Des procédés d'obtention de ces polyamides étoiles sont décrits dans les documents FR 2.743.077 et FR 2.779.730. Ces procédés conduisent à la formation de chaînes macromoléculaires étoiles, en mélange avec éventuellement des chaînes macromoléculaires linéaires.

30 Si on utilise un comonomère de formule (III), la réaction de polymérisation (polycondensation) est avantageusement effectuée jusqu'à l'atteinte de l'équilibre thermodynamique.

Le monomère de formule (I) peut également être mélangé à un polymère en fondu, au cours d'une opération d'extrusion.

35 Ainsi, selon un autre mode de réalisation de l'invention, le polyamide à structure étoile est obtenu par mélange en fondu, par exemple à l'aide d'un dispositif d'extrusion, d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou des aminoacides et d'un monomère de formule (I).

De tels procédés d'obtention sont décrits dans les brevets EP 0 682 070 et EP 0 672 703.

Selon une caractéristique particulière de l'invention, le radical R₁ est soit un radical cycloaliphatique tel que le radical tétravalent de cyclohexanonyle, 5 soit un radical 1,1,1-triyle-propane, 1,2,3-triyle-propane.

Comme autre radicaux R₁ convenables pour l'invention on peut citer à titre d'exemple, les radicaux trivalents de phényle et cyclohexanyle substitués ou non, les radicaux tétravalents de diaminopolyméthylène avec un nombre de groupes méthylène compris avantageusement entre 2 et 12 tels que le radical 10 provenant de l'EDTA (acide éthylène diamino tétracétique), les radicaux octovalents de cyclohexanonyle ou cyclohexadinonyle, et les radicaux provenant de composés issus de la réaction des polyols tels que glycol, pentaérythritol, sorbitol ou mannitol avec l'acrylonitrile.

Avantageusement, au moins deux radicaux R₂ différents peuvent être 15 employés dans les monomères de formule (II).

Le radical A est, de préférence, un radical méthylénique ou polyméthylénique tel que les radicaux éthyle, propyle ou butyle ou un radical polyoxyalkylénique tel que le radical polyoxyéthylénique.

Selon un mode de réalisation particulier de l'invention, le nombre m est 20 supérieur ou égal à 3 et avantageusement égal à 3 ou 4.

La fonction réactive du composé multifonctionnel représentée par le symbole Z est une fonction capable de former une fonction amide.

De préférence, le composé de formule (I) sont choisis parmi la 2,2,6,6-tétrra-(β-carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide 25 aminocaproïque)-1,3,5-triazine et la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

Le mélange de monomères à l'origine des chaînes macromoléculaires étoiles peut comporter d'autres composés, tels que des limiteurs de chaînes, des catalyseurs, des additifs, tels que des stabilisants lumière, des stabilisants thermiques.

30 Le fil et/ou les fibres de polyamide destinés à jouer le rôle de matrice seront dénommés ci-après "fil- et/ou fibres-matrice".

Avantageusement, le polyamide à structure étoile présente une masse moléculaire en nombre au moins égale à 15 000.

35 De façon avantageuse, lorsque le fil et/ou les fibres de renfort comprennent un polyamide à structure étoile, celui-ci se présente préférentiellement sous la forme d'une gaine de polyamide qui recouvre le fil et/ou les fibres de renfort.

Selon une variante de l'invention, le fil- et/ou les fibres-matrice sont obtenus à partir d'un mélange du polyamide à structure étoile et d'un polyamide linéaire.

5 Selon une autre variante, l'article précurseur du matériau composite comporte également au moins un fil- et/ou des fibres-matrice en polyamide linéaire.

10 Selon une caractéristique préférée, ce polyamide linéaire est un polyamide ou copolyamide aliphatique et/ou semicristallin choisi dans le groupe comprenant le PA 4.6, PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 11, PA 12 ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphthalamides, et les mélanges de ces polymères et de leurs copolymères.

15 Il est alors avantageux que le rapport massique en polyamide à structure étoile, dans le fil- et/ou les fibres-matrice, soit compris entre 0,4 et 1, et préférentiellement au moins égal à 0,6.

20 Le fil- et/ou les fibres-matrice peuvent comprendre également tous les additifs usuels tels que des ignifugeants, des fluidifiants, des stabilisants chaleur et lumière, des cires, des pigments, des nucléants, des antioxydants, des modificateurs de la résistance aux chocs ou analogues et connus de l'homme de l'art.

Avantageusement, le fil et/ou les fibres de renfort sont choisis parmi les fils et/ou les fibres de carbone, de verre, d'aramides et de polyimides.

25 Selon une variante de cette caractéristique, le fil et/ou les fibres de renfort sont un fil et/ou des fibres naturels, choisis parmi les fils et/ou les fibres de sisal, de chanvre, de lin.

De façon avantageuse, l'article selon l'invention comporte également un matériau en poudre, précurseur de matrice, qui peut être par exemple un polyamide.

30 De préférence, on utilisera une poudre présentant une granulométrie comprise entre 1 et 100 microns.

Préférentiellement, l'article selon l'invention est sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricots, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes complexes comprenant plusieurs des formes précitées. A titre d'exemples, une forme complexe peut être une nappe associée à un non-tissé ou à des fils continus.

35 Un autre objet de l'invention est un matériau composite obtenu à partir d'un article tel que défini ci-dessus, par fusion au moins partielle du fil- et/ou des

fibres-matrice. Ce matériau composite comprend une matrice polymérique et des fils et/ou des fibres de renfort.

Par fusion partielle, on entend la fusion d'au moins une partie d'au moins un fil et/ou une fibre-matrice.

5 Cette fusion peut être réalisée par thermoformage à une température plus ou moins égale à la température de fusion de la matrice polymérique et sous pression. Cette fusion permet d'obtenir une imprégnation homogène des fils et/ou des fibres de renfort par la matrice.

10 Selon une caractéristique préférentielle, le matériau composite ainsi obtenu, présente un taux de renfort massique compris entre 25 et 80 %.

Encore un autre objet de l'invention est un produit semi-fini obtenu par un procédé de thermoformage ou de calandrage de l'article précité, au cours duquel on fond au moins partiellement le fil- et/ou les fibres-matrice afin d'imprégnier le fil et/ou les fibres de renfort.

15 Avantageusement encore, ce produit semi-fini se présente sous forme de plaques ou de rubans.

Le produit semi-fini consiste en un produit intermédiaire, dans lequel les fils et/ou les fibres de renfort ont été imprégnés par la matrice polymérique qui se trouve sous la forme d'une phase continue. Ce produit n'est pas encore sous 20 sa forme définitive.

Le produit semi-fini doit subir une ultime étape de mise en forme, par un procédé de formage ou thermoformage connus de l'homme de l'art, à des températures supérieures à leur point de transition vitreuse et inférieures à leur point de fusion, permettant d'obtenir un produit fini.

25 Encore un autre objet de l'invention est un produit fini obtenu par un procédé de thermoformage à la forme définitive de l'article précité, au cours duquel on fond au moins partiellement le fil- ou/et les fibres-matrice afin d'imprégnier le fil et/ou les fibres de renfort.

30 De façon générale, les procédés de thermoformage utilisés mettent en œuvre des basses pressions (inférieures à 20 bars), des températures inférieures à 270°C, et des temps courts (inférieurs à 5 minutes).

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront plus clairement à la lumière des exemples donnés ci-dessous, uniquement à titre indicatif et à fin d'illustration.

35 Matrice utilisée : polyamide 6 étoile, obtenu par copolymérisation à partir de caprolactame en présence 0,5% en moles de 2,2,6,6-tétra(β-

carboxyéthyl)cyclohexanone, selon un procédé décrit dans le document FR 2743077, comprenant environ 80% de chaînes macromoléculaires étoiles et 20% de chaînes macromoléculaires linéaires, d'indice de fluidité en phase fondue mesuré à 275°C sous 100 g de 55 g/10 minute.

5

Exemple 1- Plaque semi-finie réalisée à partir de Polyamide 6

Une série d'essais a été réalisée à partir d'un fil multifilaments de polyamide 6 Etoile, présentant un titre par brin compris entre 3 et 8 dTex et une ténacité voisine de 15-20 cN/Tex. Un tel multifilament est assemblé, lors d'une opération de tissage multiaxial, avec un fil de renfort continu de carbone hautes performances, comprenant 12.000 filaments, ou avec un fil de renfort de verre, présentant un titre de 600 Tex. Afin de valider la haute fluidité de la matrice à l'état fondu, des tissus multiaxiaux sont réalisés à partir de couches élémentaires, définies comme suit:

Couche élémentaire

20 Pli n°1 : fil de renfort – orientation : - 45°
Pli n°2 : fil de renfort – orientation : +45°
Pli n°3 : fil Polyamide 6 Etoile (matrice) – orientation : 90°

Un composite stratifié est ensuite réalisé en plaçant plusieurs couches élémentaires (entre 2 et 10) du tissu obtenu dans un moule présentant une forme de plaque, sous une presse à plateaux chauffants, pendant une durée de 1 à 3 minutes, sous une pression comprise entre 1 et 20 Bars et une température supérieure à la température de fusion du Polyamide 6 étoile (230-260°C). Après refroidissement jusqu'à une température de 50-60°C, le composite est démoulé. Le taux massique de renfort est alors compris entre 60-70%.

La haute fluidité du polymère étoile permet d'obtenir une bonne imprégnation du renfort par la matrice sans engendrer ni les pertes de propriétés mécaniques, ni les problèmes de résistance à la fatigue constatés avec des polymères à bas poids moléculaire. Les propriétés mécaniques en flexion sont

comparées à celles d'un composite thermodurcissable obtenu à partir du même matériau de renfort et d'une résine époxy dans les tableaux n°1.1 et 1.2.

Fibres de carbone	Contrainte de rupture (MPa)	Module de flexion (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Matrice Epoxy	796,0	52000	1,72
Matrice PA6 étoile	536,0	54350	1,05

5

Tableau 1.1 : composites fibres de Carbone

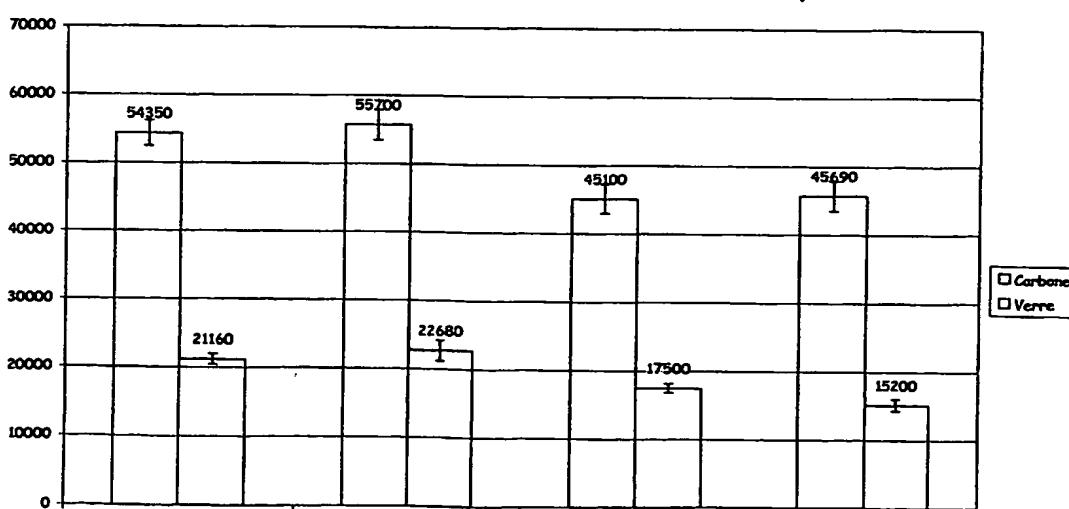
Fibres de verre	Contrainte de rupture (MPa)	Module de flexion (MPa)	Allongement à la rupture (%)
Matrice Epoxy	630,0	21000	3,53
Matrice PA6 étoile	580,7	21160	3,26

Tableau 1.2 : composites fibres de Verre

10

L'utilisation d'un renfort sous forme de fil continu permet de conserver des propriétés mécaniques élevées dans la direction des nappes unidirectionnelles de renfort. L'influence de la température sur les propriétés mécaniques en flexion est donnée dans le tableau n°2.

Tableau n°2 : Module de flexion en fonction de la température



Enfin, le fait d'utiliser la matrice sous la forme d'un fil permet, outre un avantage économique par rapport aux solutions de poudrage ou de pré-imprégnation classiques, une manipulation aisée ainsi qu'une très bonne maîtrise 5 du taux de renforcement du matériau composite final.

Le tableau n°3 donne une synthèse des propriétés mécaniques obtenues.

	Unités	Norme	Tissu Multiaxial PA6 étoile / Carbone	Tissu Multiaxial PA6 étoile / Verre
Taux d'imprégnation (p/p)	%		59	65
Densité			1.4	1.8
<i>Traction Simple</i>				
Contrainte rupture	MPa	ISO 527	1090	545
Module d'Young	GPa	ISO 527	64	21.3
Allongement	%	ISO 527	1.7	2.76
<i>Flexion 3 points</i>				
Contrainte rupture	MPa	ISO 14125	536	580
Module de flexion	GPa	ISO 14125	54.3	21.1
<i>Compression</i>				
Contrainte de rupture	MPa	ISO 604	210	195

Tableau 3: Synthèse des propriétés mécaniques obtenues.

Exemple 2 – Tresses composites

Afin de confirmer l'intérêt de l'invention pour les composites à section circulaire, des tresses ont été réalisées à partir de différents fils de polyamide 6 20 étoile et des matériaux de renfort choisis parmi ceux connus de l'homme de l'art, tels que des fils de carbone ou de verre.

A cette fin, un mélange a été effectué lors du tressage, en intercalant sur la tresseuse, les fils de renfort et les fils de polyamide. La tresse ainsi obtenue est ensuite placée dans un moule creux, le maintien de la tresse étant assuré par 5 une vessie interne, gonflée après fermeture du moule. Une imprégnation optimale est ainsi obtenue, grâce à la haute fluidité du polyamide étoile à l'état fondu, malgré des faibles pressions de mise en œuvre [1-5 Bars]. Les températures mises en œuvre étant comprises entre 230°C et 260°C, le temps d'imprégnation est inférieur à 30 secondes. Le composite est ensuite démoulé après avoir été 10 refroidi au-dessous du point de cristallisation de la matrice, il présente alors un taux de renfort massique pouvant varier de 65 à 75%. L'état de surface de la pièce est amélioré grâce à la fluidité du polymère.

REVENDICATIONS

1. Article précurseur d'un matériau composite comprenant une matrice polymérique et au moins un fil et/ou fibres de renfort, ledit article comprenant au moins un fil et/ou des fibres de renfort et au moins un fil et/ou des fibres de matrice polymérique caractérisé en ce que :

- ledit fil et/ou lesdites fibres de renfort sont en matériau de renfort et comprennent éventuellement une partie en polyamide thermoplastique,
- ledit fil et/ou lesdites fibres de matrice polymérique sont en polyamide thermoplastique, et en ce que,
- ledit polyamide thermoplastique dudit fil et/ou desdites fibres de renfort et/ou dudit fil et/ou desdites fibres de matrice polymérique comprend au moins un polyamide à structure étoile comportant :
 - ◆ des chaînes macromoléculaires étoiles comprenant un ou plusieurs cœurs et au moins trois branches ou trois segments polyamides liés à un cœur,
 - ◆ le cas échéant des chaînes macromoléculaires polyamides linéaires,

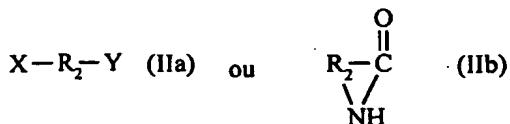
2. Article composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le rapport en poids entre les chaînes macromoléculaires étoiles et la somme des chaînes macromoléculaires étoiles et des chaînes linéaires dans le polyamide à structure étoile, est compris entre 0,1 et 1.

3. Article composé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit polyamide à structure étoile est obtenu par copolymérisation d'un mélange de monomères comprenant au moins :

a) des monomères de formule générale (I) suivante :

$$R_1 \left[A - Z \right]_m \quad (I)$$

b) des monomères de formules générales (IIa) et (IIb) suivantes :



c) éventuellement des monomères de formule générale (III) suivante :

Z-R₃-Z (III)

5

dans lesquelles :

- R₁ est un radical hydrocarboné comprenant au moins 2 atomes de carbone, linéaire ou cyclique, aromatique ou aliphatique et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- 10 - A est une liaison covalente ou un radical hydrocarboné aliphatique pouvant comprendre des hétéroatomes et comprenant de 1 à 20 atomes de carbone,
- Z représente une fonction amine primaire ou une fonction acide carboxylique,
- 15 - Y est une fonction amine primaire quand X représente une fonction acide carboxylique

ou

- Y est une fonction acide carboxylique quand X représente une fonction amine primaire,
- 20 - R₂, R₃ identiques ou différents représentent des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, cycloaliphatiques ou aromatiques substitués ou non comprenant de 2 à 20 atomes de carbone et pouvant comprendre des hétéroatomes,
- m représente un nombre entier compris entre 3 et 8.

25

4. Article composé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que ledit polyamide à structure étoile est obtenu par extrusion d'un polyamide du type de ceux obtenus par polymérisation des lactames et/ou amino-acides avec le composé de formule (I).

30

5. Article selon l'une des revendications 3 à 4, caractérisé en ce que A représente un radical méthylène, polyméthylénique ou polyoxyalkylénique.

5 6. Article selon l'une des revendications 3 à 5, caractérisé en ce que le composé de formule (I) est choisi parmi la 2,2,6,6-tétra-(β -carboxyéthyl)-cyclohexanone, l'acide trimésique, la 2,4,6-tri-(acide aminocaproïque)-1,3,5-triazine, la 4-aminoéthyle-1,8-octanediamine.

10 7. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le polyamide à structure étoile présente une masse moléculaire en nombre au moins égale à 15 000.

15 8. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fil- et/ou les fibres-matrice sont obtenus à partir d'un mélange du polyamide à structure étoile et d'un polyamide linéaire.

20 9. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte également au moins un fil- et/ou des fibres-matrice en polyamide linéaire.

10. Article selon l'une des revendications 8 ou 9, caractérisé en ce que le polyamide linéaire est un polyamide ou copolyamide aliphatique et/ou semicristallin choisi dans le groupe comprenant le PA 4.6, PA 6, PA 6.6, PA 6.9, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.36, PA 11, PA 12 ou un polyamide ou copolyamide semi-aromatique semicristallin choisi dans le groupe comprenant les polyphthalamides, et les mélanges de ces polymères et de leurs copolymères.

30 11. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le rapport massique en polyamide à structure étoile, dans le fil- et/ou les fibres-matrice, est préférentiellement compris entre 0,4 et 1.

35 12. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le rapport massique est au moins égal à 0,6.

13. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fil- et/ou les fibres-matrice comprennent également des additifs, tels que

des ignifugeants, des fluidifiants, des stabilisants chaleur et lumière, des cires, des pigments, des nucléants, des antioxydants, des modificateurs de la résistance aux chocs ou analogues.

5 **14. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fil et/ou les fibres de renfort sont choisis parmi les fils et/ou les fibres de carbone, de verre, d'aramides et de polyimides.**

10 **15. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le fil et/ou les fibres de renfort sont un fil et/ou des fibres naturels, choisis parmi les fils et/ou les fibres de sisal, de chanvre, de lin.**

15 **16. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comporte également un matériau en poudre précurseur de matrice.**

17. Article selon la revendication précédente, caractérisé en ce que l'édit matériau en poudre précurseur de matrice est un polyamide.

20 **18. Article selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il est sous forme de fils continus ou coupés, de rubans, de mats, de tressés, de tissus, de tricots, de nappes, de multiaxiaux, de non-tissés et/ou de formes complexes comprenant plusieurs des formes précitées.**

25 **19. Matériau composite caractérisé en ce qu'il est obtenu à partir d'un article selon l'une des revendications précédentes, par fusion au moins partielle du fil- et/ou des fibres-matrice.**

30 **20. Matériau composite selon la revendication précédente, caractérisé en ce qu'il présente un taux de renfort massique compris entre 25 et 80 %.**

35 **21. Produit semi-fini caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé de thermoformage ou de calandrage de l'article selon l'une des revendications 1 à 18, au cours duquel on fond au moins partiellement le fil- ou/et les fibres-matrice afin d'imprégnier le fil et/ou les fibres de renfort.**

35 **22. Produit semi-fini selon la revendication 21, caractérisé en ce qu'il se présente sous forme de plaques ou de rubans.**

23. Produit fini caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé de thermoformage à la forme finale de l'article selon l'une des revendications 1 à 18, au cours duquel on fond au moins partiellement le fil- ou/et les fibres-matrice afin 5 d'imprégnier le fil et/ou les fibres de renfort.

24. Produit fini caractérisé en ce qu'il est obtenu par un procédé de formage ou de thermoformage à la forme finale du produit semi-fini selon l'une des revendications 21 ou 22.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No
PCT/FR 02/03326

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08L71/02 C08L77/00 B05D1/14 D01F6/90 C08G81/00 C08G69/40 D01F6/60 D01F6/82					
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC					
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08L B05D D01F C08G					
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched					
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages				Relevant to claim No.
A	WO 99 64496 A (SILVESTRO GIUSEPPE DI ;ZHANG HAICHUN (IT); SPERONI FRANCO (IT); YU) 16 December 1999 (1999-12-16) claims 1,9,10,16 ---				1
A	WO 97 24388 A (NYLTECH ITALIA ;SNIARICERCHE (IT); CUCINELLA ANTONINO (IT); SILVES) 10 July 1997 (1997-07-10) claims 1,20 ---				1
A	WO 00 47654 A (DAIMLER CHRYSLER AG ;WACHINGER GEORG CHRISTIAN (DE); SCHMIDTKE KLA) 17 August 2000 (2000-08-17) claim 1 ---				1
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.			<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed					
T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. *&* document member of the same patent family					
Date of the actual completion of the international search			Date of mailing of the international search report		
22 January 2003			06/02/2003		
Name and mailing address of the ISA			Authorized officer		
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Hillebrand, G		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l	onal Application No
PCT/FR 02/03326	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 December 1997 (1997-12-04) claims 1,40,47,81 ----	1
A	EP 0 761 715 A (AKZO NOBEL NV) 12 March 1997 (1997-03-12) claim 1 ----	1
A	US 5 959 069 A (GRUTKE STEFAN ET AL) 28 September 1999 (1999-09-28) claim 1 ----	1
A	EP 0 682 070 A (ROHM & HAAS) 15 November 1995 (1995-11-15) claim 1 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03326

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 9964496	A 16-12-1999	FR	2779730 A1	17-12-1999
		AU	4368499 A	30-12-1999
		BR	9911832 A	25-09-2001
		CA	2334986 A1	16-12-1999
		CN	1305505 T	25-07-2001
		WO	9964496 A1	16-12-1999
		EP	1086161 A1	28-03-2001
		JP	2002517580 T	18-06-2002
		PL	344673 A1	19-11-2001

WO 9724388	A 10-07-1997	FR	2743077 A1	04-07-1997
		IT	MI952779 A1	30-06-1997
		AT	221551 T	15-08-2002
		AU	1379297 A	28-07-1997
		BR	9612358 A	13-07-1999
		DE	69622749 D1	05-09-2002
		DK	869987 T3	11-11-2002
		WO	9724388 A1	10-07-1997
		EP	1223185 A2	17-07-2002
		EP	0869987 A1	14-10-1998
		ES	2177823 T3	16-12-2002
		JP	2001525857 T	11-12-2001
		PL	327578 A1	21-12-1998
		US	6160080 A	12-12-2000

WO 0047654	A 17-08-2000	DE	19905877 A1	17-08-2000
		WO	0047654 A1	17-08-2000

WO 9745474	A 04-12-1997	SE	509240 C2	21-12-1998
		AU	2985497 A	05-01-1998
		EP	0902803 A1	24-03-1999
		JP	2000511219 T	29-08-2000
		SE	9602019 A	29-11-1997
		WO	9745474 A1	04-12-1997
		US	6225404 B1	01-05-2001

EP 0761715	A 12-03-1997	EP	0761715 A1	12-03-1997
		JP	9118750 A	06-05-1997
		US	5744570 A	28-04-1998
		US	5989697 A	23-11-1999

US 5959069	A 28-09-1999	DE	19654179 A1	25-06-1998
		DE	59701168 D1	06-04-2000
		EP	0850974 A1	01-07-1998

EP 0682070	A 15-11-1995	US	5403875 A	04-04-1995
		AT	188979 T	15-02-2000
		AU	693129 B2	25-06-1998
		AU	8177894 A	20-06-1996
		BR	9500274 A	05-12-1995
		CA	2139907 A1	13-11-1995
		DE	69422704 D1	24-02-2000
		DE	69422704 T2	10-08-2000
		DK	682070 T3	17-04-2000
		EP	0682070 A2	15-11-1995
		ES	2141206 T3	16-03-2000
		GR	3032707 T3	30-06-2000
		JP	7304901 A	21-11-1995

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 02/03326

Patent document cited in search report	Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0682070	A	PT US US	682070 T 5447669 A 5508322 A	28-04-2000 05-09-1995 16-04-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De la Internationale No
PCT/FR 02/03326

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08L71/02 C08L77/00 B05D1/14 D01F6/90 C08G81/00 C08G69/40 D01F6/60 D01F6/82					
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB					
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C08L B05D D01F C08G					
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche					
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, WPI Data, PAJ					
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS					
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents				no. des revendications visées
A	WO 99 64496 A (SILVESTRO GIUSEPPE DI ;ZHANG HAICHUN (IT); SPERONI FRANCO (IT); YU) 16 décembre 1999 (1999-12-16) revendications 1,9,10,16 ---				1
A	WO 97 24388 A (NYLTECH ITALIA ;SNIARICERCHE (IT); CUCINELLA ANTONINO (IT); SILVES) 10 juillet 1997 (1997-07-10) revendications 1,20 ---				1
A	WO 00 47654 A (DAIMLER CHRYSLER AG ;WACHINGER GEORG CHRISTIAN (DE); SCHMIDTKE KLA) 17 août 2000 (2000-08-17) revendication 1 ---				1
					-/-
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents			<input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée					
T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *8* document qui fait partie de la même famille de brevets					
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée			Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale		
22 janvier 2003			06/02/2003		
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016			Fonctionnaire autorisé Hillebrand, G		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Document Internationale No
PCT/FR 02/03326

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 décembre 1997 (1997-12-04) revendications 1,40,47,81 ---	1
A	EP 0 761 715 A (AKZO NOBEL NV) 12 mars 1997 (1997-03-12) revendication 1 ---	1
A	US 5 959 069 A (GRUTKE STEFAN ET AL) 28 septembre 1999 (1999-09-28) revendication 1 ---	1
A	EP 0 682 070 A (ROHM & HAAS) 15 novembre 1995 (1995-11-15) revendication 1 ---	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D - Internationale No

PCT/FR 02/03326

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9964496	A	16-12-1999	FR	2779730 A1	17-12-1999
			AU	4368499 A	30-12-1999
			BR	9911832 A	25-09-2001
			CA	2334986 A1	16-12-1999
			CN	1305505 T	25-07-2001
			WO	9964496 A1	16-12-1999
			EP	1086161 A1	28-03-2001
			JP	2002517580 T	18-06-2002
			PL	344673 A1	19-11-2001
WO 9724388	A	10-07-1997	FR	2743077 A1	04-07-1997
			IT	MI952779 A1	30-06-1997
			AT	221551 T	15-08-2002
			AU	1379297 A	28-07-1997
			BR	9612358 A	13-07-1999
			DE	69622749 D1	05-09-2002
			DK	869987 T3	11-11-2002
			WO	9724388 A1	10-07-1997
			EP	1223185 A2	17-07-2002
			EP	0869987 A1	14-10-1998
			ES	2177823 T3	16-12-2002
			JP	2001525857 T	11-12-2001
			PL	327578 A1	21-12-1998
			US	6160080 A	12-12-2000
WO 0047654	A	17-08-2000	DE	19905877 A1	17-08-2000
			WO	0047654 A1	17-08-2000
WO 9745474	A	04-12-1997	SE	509240 C2	21-12-1998
			AU	2985497 A	05-01-1998
			EP	0902803 A1	24-03-1999
			JP	2000511219 T	29-08-2000
			SE	9602019 A	29-11-1997
			WO	9745474 A1	04-12-1997
			US	6225404 B1	01-05-2001
EP 0761715	A	12-03-1997	EP	0761715 A1	12-03-1997
			JP	9118750 A	06-05-1997
			US	5744570 A	28-04-1998
			US	5989697 A	23-11-1999
US 5959069	A	28-09-1999	DE	19654179 A1	25-06-1998
			DE	59701168 D1	06-04-2000
			EP	0850974 A1	01-07-1998
EP 0682070	A	15-11-1995	US	5403875 A	04-04-1995
			AT	188979 T	15-02-2000
			AU	693129 B2	25-06-1998
			AU	8177894 A	20-06-1996
			BR	9500274 A	05-12-1995
			CA	2139907 A1	13-11-1995
			DE	69422704 D1	24-02-2000
			DE	69422704 T2	10-08-2000
			DK	682070 T3	17-04-2000
			EP	0682070 A2	15-11-1995
			ES	2141206 T3	16-03-2000
			GR	3032707 T3	30-06-2000
			JP	7304901 A	21-11-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Df de Internationale No
PCT/FR 02/03326

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0682070	A	PT 682070 T US 5447669 A US 5508322 A	28-04-2000 05-09-1995 16-04-1996